

# Polymer electrolyte fuel cell with internal humidification

**Patent number:** DE69810841T  
**Publication date:** 2003-08-07  
**Inventor:** HIRANO SHINICHI (JP); FUJIKAWA FUTOSHI (JP)  
**Applicant:** MAZDA MOTOR (JP)  
**Classification:**  
 - international: **H01M8/04; H01M8/10; H01M4/92; H01M8/04; H01M8/10; H01M4/90; (IPC1-7): H01M8/04**  
 - european: **H01M8/04B; H01M8/04C2E; H01M8/04F; H01M8/10B**  
**Application number:** DE19986010841T 19980512  
**Priority number(s):** JP19970121982 19970513; JP19980080720 19980327

Also published as:

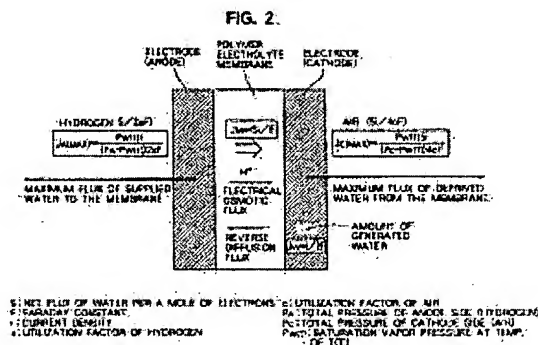
EP0878860 (A1)  
 US6103412 (A1)  
 JP11031520 (A)  
 EP0878860 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for DE69810841T

Abstract of corresponding document: **EP0878860**

A polymer electrolyte fuel cell comprising a polymer electrolyte membrane, an anode catalytic electrode disposed at one side of the polymer electrolyte membrane, a fuel gas being supplied to the anode catalytic electrode, a cathode electrode disposed at another side of the polymer electrolyte, an oxidation gas being supplied to the cathode catalytic electrode, control means for controlling a reduction amount of water from the cathode electrode accompanying with the oxidation gas to a sum of a water amount increased at the cathode electrode transported from the anode electrode through the polymer electrolyte membrane during a redox reaction of the fuel cell and a water amount produced by an oxidation reaction in the cathode electrode. A compact fuel cell system with a high cell performance can be accomplished.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
H 01 M 8/04

⑨ EP 0 878 860 B 1

⑩ DE 698 10 841 T 2

33

- ② Deutsches Aktenzeichen: 698 10 841.8  
⑨ Europäisches Aktenzeichen: 98 108 642.4  
⑨ Europäischer Anmeldetag: 12. 5. 1998  
⑨ Erstveröffentlichung durch das EPA: 18. 11. 1998  
⑨ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 22. 1. 2003  
④ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 7. 8. 2003

DE 698 10 841 T 2

③ Unionspriorität:

12198297 13. 05. 1997 JP  
8072098 27. 03. 1998 JP

⑦ Patentinhaber:

Mazda Motor Corp., Hiroshima, JP

⑦ Vertreter:

Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel,  
80538 München

⑧ Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT

⑦ Erfinder:

Hirano, Shinichi, Yokohama-shi, Kanagawa-ken, JP;  
Fujikawa, Futoshi, Setagaya-ku, Tokyo, JP

⑤ Verfahren zum Betrieb einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle mit innerer Befeuchtung

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 698 10 841 T 2

14.01.03

98 108 642.4

Mazda Motor Corporation

01374-98 -A 2/mt

5 Verfahren zum Betrieb einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle mit innerer Befeuchtung

Hintergrund der Erfindung

Gebiet der Erfindung

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betrieb einer Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle, insbesondere den Schritt der Wasserzufuhr zu einer Polymer-Elektrolyt-membran der Brennstoffzelle.

15 Verwandter Fachbereich

20

Eine Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle kann um die atmosphärische Temperatur herum betrieben werden, um eine Hochenergie-Umwandlungseffizienz und Leistungsabgabeffizienz oder eine Zellenleistung zu bewerkstelligen. Als Folge davon wurde der Polymerelektrolyt vor kurzem als bewegliche Stromquelle oder Stromquelle eines elektrischen Kraftfahrzeuges herausgestellt.

25

Die Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle umfasst ein elektrizitätserzeugendes Element, das zusammengesetzt wird durch sandwichartiges Einfügen von Platinkatalysator tragenden Kohlenstoffelektrolyten in einer Polymer-Elektrolytmembran mit einem Wasserstoffionenleitvermögen oder in einem Polymer-Elektrolytmembran-Elektrolyt-Verbindungselement. Anschließend werden Gasdurchlässe über jede Oberfläche der Elektroden für die Zuführung von Reaktionsgasen jeweils durch diese hindurch gebildet. Das elektrizitätserzeugende Element wird von Gasseparatoren an gegenüberliegenden Seiten getragen, um eine laminierte Struktur der Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle zu bilden. Dann wird ein Wasserstoffgas oder Brennstoffgas einer der Elektroden, und ein Sauerstoffgas oder Luft, nämlich ein Oxidationsgas, den anderen Elektroden zugeführt, um eine elektrochemische Energie infolge einer Redoxreaktion der Reaktionsgase direkt als elektrische Energie zu erhalten. In diesem Fall wird das Wasserstoffgas auf einer Anodenseite ionisiert und durch den Polymerelektrolyt transportiert, andererseits wird das Elektron zu einer Kathodenseite durch eine äußere Ladung transportiert, um mit dem Sauerstoff unter

35

Bildung von Wasser zu reagieren. Somit kann die elektrische Energie infolge der elektrochemischen Reaktion entnommen werden. Das Wasserstoffion wird durch die Polymer-Elektrolytmembran transportiert, wobei es ein Wassermolekül begleitet. Wenn folglich die Polymer-Elektrolytmembran ausgetrocknet ist, wird das Ionenleitvermögen davon deutlich verringert und dadurch wird die Energieumwandlungseffizienz verringert. Angesichts dessen ist es zur Aufrechterhaltung eines guten Ionenleitvermögens notwendig, das Wasser der Polymer-Elektrolytmembran zuzuführen. Dazu wurde herkömmlicherweise ein Befeuchter für das Befeuchten des Brennstoffgases und Oxidationsgases vorgesehen.

10 Bezugnehmend auf die Figur 1 ist schematisch ein herkömmliches Brennstoffzellensystem 1 dargestellt.

In dem System 1 ist ein Brennstoffzellenstapel 2 vorgesehen, in welchem eine Vielzahl der Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelleneinheit laminiert sind. Den Anodenseiten des Brennstoffzellenstapels 2 wird das Wasserstoffgas als Brennstoffgas über ein Zufuhrrohr 3 zugeführt. Die Luft wird als Oxidationsgas den jeweiligen Kathodenseiten des Stapels 2 über ein Luftzufuhrrohr 4 zugeführt. Um die Drücke des Wasserstoffs und der Luft zu regulieren, sind die Reglervorrichtungen 5 und 6 vorgesehen. Druckanzeiger 7 und 8 sind für die Detektion der Zufuhrdrücke vorgesehen. Zudem werden Wasserstoff- und Luftbefeuchter 9 bzw. 10 für das Befeuchten der Zuführgase in den jeweiligen Gaszuführsystemen vorgesehen, so dass die eine bestimmte Feuchtigkeit begleitenden Zuführgase dem Stapel 2 zugeführt werden.

Ferner sind die Durchflussregelungsventile 13 und 14 in den Luft- und Wasserstoffableitungsrohren 11 und 12 von dem Brennstoffzellenstapel 2 vorgesehen.

25 Das Brennstoffzellensystem 1 ist mit einem Temperaturreglermechanismus zum Regeln der Temperatur in dem System über die Zufuhr eines Kühlwassers zu dem Stapel 2 vorgesehen. Der Temperaturreglermechanismus schließt einen Wärmetauscher 15, einen Kühlwassertank 16 und eine Kühlwasserumwälzpumpe 17 ein. Ein Thermoelement 19 ist in einer Kühlwasserzirkulationsleitung 18 angeordnet, um die Temperatur darin zu messen.

30 Unterdessen ist, wenn die Luft für das Oxidationsgas verwendet wird, ein Luftkompressor (nicht gezeigt) zum Unterdrucksetzen der Luft auf einen erwünschten Druck erforderlich.

Wenn die Brennstoffzelle auf die Stromquelle eines Fahrzeugs, wie eines Kraftfahrzeugs, angewandt werden soll, ist ein kompaktes Brennstoffzellensystem erforderlich, um Platz zu sparen. In diesem Fall ist es notwendig, ein kompaktes Brennstoffzellensystem einschließlich der peripheren Systeme, wie des Luftkompressors und des Befeuchters als Ganzes, vorzusehen.

Eine Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle mit einer Polymer-Elektrolytmembrandicke von 50  $\mu\text{m}$  und welche bei einer Temperatur von 70°C betrieben wird, ist offenbart bei H.H. Voss et al.: "Anode water removal: A water management and diagnostic technique for solid polymer fuel cells" (Anodenwasserentfernung: Eine Wasserbewirtschaftungs- und Diagnosetechnik für feste Polymerbrennstoffzellen), Electrochimica Acta, Band 14, Nr. 3, Februar 1995, Seite 321-328, und S. Miachon et al.: "Internal hydration  $\text{H}_2/\text{O}_2$  100  $\text{cm}^2$  polymer electrolyte membrane fuel cell" (Interne Hydratations- $\text{H}_2/\text{O}_2$ -100- $\text{cm}^2$ -Polymer-Elektrolytmembran-Brennstoffzelle), Journal of Power Sources, Band 56, Nr. 1, Juli 1995, Seite 31-36. Die EP 0 631 337 A1 beschreibt eine Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle mit einer Polymer-Elektrolytmembran von 60  $\mu\text{m}$  und einer Betriebstemperatur von 80°C.

Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes Verfahren zum Betrieb einer Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle, welche den Einsatz eines kompakten Brennstoffzellensystems ermöglicht, bereitzustellen.

Dieses Ziel wird mit einem Verfahren mit den Merkmalen von Anspruch 1 erreicht. Die Unteransprüche betreffen bevorzugte Ausführungsformen.

Vorzugsweise ist das Brennstoffgas ein Wasserstoff und das Sauerstoffgas ist Luft. In der vorliegenden Erfindung gibt es keinen Befeuchter für das Befeuchten des Oxidationsgases. Daher kann ein kompaktes Brennstoffzellensystem deutlich erleichtert werden.

Vorzugsweise hat die eingesetzte Polymer-Elektrolytmembran eine Dicke von etwa 20 - 50  $\mu\text{m}$ .

Bei der bevorzugten Ausführungsform wird die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle im Bereich von etwa 50°C bis 80°C, vorzugsweise 60°C - 70°C, gehalten. Als eine Folge kann der Wasserspiegel auf der Kathodenseite auf dem gewünschten Stand gehalten werden.

Vorzugsweise beträgt die Dicke der Katalysatorschicht in der verwendeten Elektrolytmembran weniger als etwa 10  $\mu\text{m}$ .

- 5 Die Polymer-Elektrolytmembran erlaubt den Transport von Protonen oder Wasserstoffionen, wenn sie ausreichend Wasser beinhaltet, so dass ein externer elektrischer Kreislauf erzeugt wird. Auf diese Weise kann die Brennstoffzelle, welche eine externe Arbeit verrichtet, gebildet werden. Das heißt, um die Brennstoffzelle zu bilden, muss die Polymer-Elektrolytmembran ausreichend Wasser enthalten. Bei der Kathodenelektrode des Polymerelektrolyts wird das Wasser  
10 infolge der Oxidationsreaktion erzeugt. Wenn allerdings das Wasserprodukt bei der Kathodenelektrode im Überschuss vorliegt, verschlechtert sich die Abgabeleistung der Brennstoffzelle.

- Folglich muss, um die erwünschte Zellenleistung beizubehalten, das gebildete Wasser in geeigneter Weise aus der Kathodenelektrode und somit aus dem Brennstoffzellensystem ausgeschlossen werden. Kurzum, sowohl ein Zustand der Wasserknappheit des Polymerelektrolyten als auch  
15 ein Zustand des Wasserüberschusses der Kathodenelektrode verschlechtern die Abgabeleistung des Brennstoffzellensystems. Weiterhin muss die in dem Brennstoffgas und dem Oxidationsgas enthaltene Wassermenge in geeigneter Weise beibehalten werden.

- 20 Hinsichtlich des Wassertransports in dem Polymerelektrolyt gibt es zwei Arten des Wassertransports. Eine ist der so genannte Elektroosmosefluss, bei welchem Wasser von der Anode zu der Kathode einhergehend mit dem Protonentransport transportiert wird. Die andere ist eine Umkehr-Wasser-Diffusionsströmung, in welcher das Wasser von der Kathode zu der Anode transportiert wird. Demzufolge hängt das Wassergleichgewicht in dem Polymerelektrolyt von den  
25 jeweiligen Mengen des Elektroosmoseflusses und des Umkehr-Diffusionsflusses ab. Allgemein ist es zum Ausgleich des Elektroosmoseflusses mit dem Umkehr-Diffusionsfluss erforderlich, das Wasserstoffgas an der Anodenelektrode zu befeuchten, um eine bestimmte Menge Wasser zuzuführen. Wenn andererseits die Luft für das Oxidationsgas verwendet wird, beträgt die Luft stöchiometrisch das 2,5-Fache der Menge der Wasserstoffflusses in der Anodenseite. Wenn so-  
30 mit die Gasausnutzungsraten dieselben sind für die jeweiligen Elektroden, wird das 2,5-Fache an Wasser, das die Luft begleitet, von der Kathodenseite entzogen, verglichen mit der Anodenseite.

Auf der Kathodenseite wird das Wasser durch die Oxidationsreaktion erzeugt, und der Elektrosmosefluss über dem Umkehr-Diffusionsfluss wird einströmen gelassen und erhöht im Vergleich mit der Anodenseite. Jedoch ist die Gasströmung in der Kathodenseite größer als der Anodenseite. Als Folge davon wird ein Zustand der Wasserknappheit in der Kathodenseite erzeugt. Herkömmlicherweise ist der Befeuchter für die Bewältigung dieses Zustands der Wasserknappheit in der Kathodenseite vorgesehen.

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung fanden heraus, dass eine gewünschte Abgabeleistung der Brennstoffzelle unabhängig von dem Weglassen des Luftbefeuchters der Luft aufrechterhalten werden kann.

Gezeigt wird ein Modell für den Wassertransport auf der Polymer-Elektrolytmembran. Die Menge des Wassertransports in der Polymer-Elektrolytmembran ist die Differenz zwischen dem Elektrosmosefluss und dem Umkehr-Diffusionsfluss und kann somit durch die nachstehende Gleichung ausgedrückt werden:

$$J_M = Si/F \quad (F: \text{Faraday-Konstante}) \quad (1)$$

worin  $J_M$ : die Menge des Wassertransports durch die Membran;

$S$ : der Nettofluss an Wasser pro Mol Elektronen

$i$ : die Stromdichte ist.

Die erzeugte Wassermenge in der Kathodenseite  $J_w$  kann ausgedrückt werden als:

$$J_w = i/2F \quad (2)$$

Der maximale Fluss an zugeführtem Wasser zu der Membran auf der Anodenseite  $J_{A(\text{MAX})}$  lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$J_{A(\text{MAX})} = (P_{w(T)} / (P_A - P_{w(T)})) i/2aF \quad (3)$$

worin  $a$ : Ausnutzungsfaktor von Wasserstoff

$P_A$ : Wasserstoffzufuhrdruck

$P_{W(T)}$ : Sättigungsdampfdruck bei einer Temperatur  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ )

Die maximale Menge  $J_{C(\text{MAX})}$  der der Kathodenseite entzogenen Wassermenge, welche die Luft  $J_C$  begleitet, kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$J_{C(\text{MAX})} = (P_{W(T)} / (P_C - P_{W(T)})) 5i/4cF \quad (4)$$

worin  $c$ : Ausnutzungsfaktor von Luft

$P_C$ : Luftzufuhrdruck

Während der Redoxreaktion der Brennstoffzelle ist es kritisch, dass die Summe der Wassertransportmenge  $J_M$  von der Anodenseite zu der Kathodenseite durch die Polymer-Elektrolytmembran und die in der Kathodenelektrode erzeugte Wassermenge  $J_W$  infolge der Oxidationsreaktion mit der von der Kathodenseite entzogenen Wassermenge  $J_C$ , welche die Luft begleitet, ausgeglichen wird. Es ist ebenfalls kritisch, dass die durch den Polymerelektrolyten transportierte Wassermenge  $J_M$  mit der Wasserzufuhrmenge  $J_A$  zu der Anodenseite ausgeglichen wird.

Wenn die von der Kathodenseite entzogene Wassermenge  $J_C$  größer ist als die Summe der Wassertransportmenge  $J_M$  und der erzeugten Wassermenge  $J_W$ , ist es unmöglich, die erwünschte Wassermenge an der Kathodenseite beizubehalten. Das heißt, es kommt zu einem Austrocknungsphänomen auf der Kathodenseite.

Wenn die Wasserzufuhrmenge  $J_A$  zu der Anodenseite kleiner ist als die Wassertransportmenge  $J_M$ , tritt das Austrocknungsphänomen auf der Anodenseite auf.

In beiden Fällen verschlechtert sich die Zellenleistung.

Die maximale Menge  $J_{C(\text{MAX})}$  der von der Kathodenseite abgezogenen Wassermenge, welche die Luft  $J_C$  begleitet, und die maximale Strömung  $J_{A(\text{MAX})}$  an zugeführtem Wasser  $J_A$  zu der Membran auf der Anodenseite sind die gesättigten Dampfwassermengen jeweils bei einer bestimmten Temperatur. Somit hängen die maximalen Mengen  $J_{C(\text{MAX})}$  und  $J_{A(\text{MAX})}$  von der Temperatur ab, und daher nehmen diese mit steigender Temperatur deutlich zu. In ähnlicher Weise nehmen auch die Mengen  $J_C$  und  $J_A$  deutlich mit ansteigender Temperatur zu. Als eine Folge davon kommt es



dort, wo die Temperatur der Zuführluft hoch ist, leicht zu einem Austrocknen auf der Kathodenseite. Um ein solches Austrocknen zu verhindern, ist es erwünscht, die Brennstoffzelle bei einer niedrigen Temperatur zu betreiben, so dass die Befeuchtungsmenge der Luft verringert werden kann. Wo die Temperatur der Zufuhrgases niedrig ist, sind die Zuführwassermenge  $J_A$  und die Transportwassermenge  $J_M$  im Wesentlichen auf der Kathodenseite ausgeglichen. Wo die Temperatur über ein bestimmtes Maß hinaus abnimmt, wird die Wasserzufuhrmenge  $J_A$  kleiner als die Wassertransportmenge  $J_M$  und auf diese Weise kommt es zu dem Problem des Austrocknens.

Unterdessen nimmt in dem Maße, wie die Dicke der Polymer-Elektrolytmembran verringert wird, die Umkehr-Diffusionsströmung zu. Auf diese Weise wird die Wassertransportmenge als Ganzes verringert. Es wird angenommen, dass dies daran liegt, weil der Gradient der Wasserdichte in der Membran zwischen der Anoden- und Kathodenseite steil wird. Folglich ist es wünschenswert, die Dicke der Membran zu verringern, um ein Austrocknen auf der Anodenseite zu verhindern, das infolge der Verringerung der Wasserzufuhrmenge  $J_A$  auf der Anodenseite während des Niedrigtemperaturbetriebs verursacht wird.

Weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden durch die 'Ausführliche Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen' offensichtlich, die vor dem Hintergrund der beigefügten Figuren folgt.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Die Figur 1 ist eine schematische Ansicht eines herkömmlichen Brennstoffzellensystems als Ganzes;

die Figur 2 ist eine Ansicht zur Erläuterung eines Wassertransportmodells in der Brennstoffzelle;

die Figur 3 ist eine Ansicht, welche die Temperaturabhängigkeit der Wassertransportmenge zeigt;

die Figur 4 ist eine Ansicht, welche die Ausgangsspannungscharakteristik der Brennstoffzelle zeigt, in dem Maße, wie sich die Betriebstemperatur und die Gasströmungsrate verändern;

die Figur 5 ist eine Ansicht, welche die Innenwiderstandscharakteristik der Polymer-Elektrolytmembran zeigt, in dem Maße, wie sich die Gasströmungsrate verändert;

die Figur 6 ist eine schematische Ansicht eines Brennstoffzellensystems zur Verwendung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die Figur 7 ist eine Ansicht, welche die Beziehung zwischen dem elektrischen Strom und den Brennstoffzellenausgangscharakteristika mit sich verändernder Betriebstemperatur zeigt;

die Figur 8 ist eine Ansicht, welche die Beziehungen zwischen dem elektrischen Strom und der Brennstoffstellenausgangsspannung in einem Luftbefeuchtungsbetrieb und einem nichtbefeuchtenden Betrieb zeigt;

die Figur 9 ist eine Ansicht, welche die Abgabecharakteristika der gemäß der vorliegenden Erfindung betriebenen Brennstoffzelle zeigt.

#### Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

Bezugnehmend auf die Figur 3 werden Beziehungen zwischen der Wassertransportmenge  $J_{M_i}$  der maximalen Wasserzufuhrmenge  $J_{A(MAX)}$  auf der Anodenseite und der von der Kathodenseite abgezogenen maximalen Wassermenge  $J_{C(MAX)}$  im Hinblick auf die Temperatur gezeigt.

Die Wassertransportmenge wurde auf Basis des Nettoflusses von Wasser pro Mol Elektronen  $S$  erhalten, das aus einem Artikel unter dem Titel "a water transportation during an operation of the polymer electrolyte fuel cell" (Wassertransport während des Betriebs der Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle) von Mizuhata et al., Collections of Abstracts of The 61th Meeting of Electro-Chemical Association in 1994 (Sammlungen von Abstracts der 61. Versammlung der Elektrochemischen Gesellschaft 1994) zitiert wird. Der Wert  $S$  unterhalb 60°C wird durch den Wert  $S$  bei 70°C ersetzt.

Anhand dieser Beziehungen lässt sich feststellen, dass ein gewünschtes Wassergleichgewicht in der Brennstoffzelle bei einer Temperatur von niedriger als etwa 80°C, vorzugsweise um etwa 70°C herum, erreicht werden kann. In diesem Fall würde eine Temperatur von weniger als etwa 50°C ein Austrocknen auf der Anodenseite bewirken aufgrund der Tatsache, dass die maximale

Wasserzufuhrmenge  $J_{A(MAX)}$  auf der Anodenseite geringer als die Wassertransportmenge  $J_M$  ist. Daher ist es wünschenswert, die Brennstoffzelle zwischen etwa  $50^\circ\text{C}$  und  $80^\circ\text{C}$  zu betreiben.

#### Dicke der Polymer-Elektrolytmembran

5 Bezugnehmend auf die Figur 4 sind die Brennstoffstellenabgabecharakteristika mit einer sich verändernden Luftzufuhrmenge und Betriebsbedingung gezeigt. Membranen mit einer Dicke von 100 und 50  $\mu\text{m}$  kommen zum Einsatz. Die Stromdichte beträgt  $5 \text{ A/cm}^2$  und die Brennstoffzellenabgabecharakteristika sind als Zellenausgangsspannung für eine einzelne Brennstoffzellenstruktur angegeben.

10 Gemäß Figur 4 bewirkt die Membran mit einer Dicke von 50  $\mu\text{m}$  eine größere Ausgangsspannung oder, da die Membran dünn ist, erzeugt die Brennstoffzelle eine größere Spannung. Mit ansteigender Betriebstemperatur nimmt die Zellenleistung ab. Dies kommt daher, weil es zu einem Austrocknen auf der Kathodenseite kommen würde. Wie zuvor erwähnt, ist es leicht, das Wassergleichgewicht zwischen der Anodenseite und der Kathodenseite mit einer dünn werden-

15 den Membran herzustellen. Deshalb ist es gemäß diesem Aspekt erwünscht, die Membran dünn zu machen. Wenn jedoch die Membrandicke kleiner als etwa 20  $\mu\text{m}$  ist, würde es zu einem beträchtlichen Austreten von Gas über die Membran kommen. Als eine Folge davon verschlechtert sich die Zellenleistung. Daher wäre es wünschenswert, dass die Dicke der Membran im Bereich

20 von etwa 20  $\mu\text{m}$  bis 80  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 20  $\mu\text{m}$  bis 50  $\mu\text{m}$ , liegt.

Die Figur 5 zeigt die Veränderung des Innenwiderstands der Brennstoffzelle mit einer Veränderung der Gasströmungsrate bei der Betriebstemperatur von  $60^\circ\text{C}$  der Brennstoffzelle. Es wurde

25 festgestellt, dass mit einer sich verdünnenden Membran der Innenwiderstand abnimmt, was daher für die Brennstoffzelle bevorzugt ist.

#### Dicke der Katalysatorschicht

30 Die Zellenleistung hängt davon ab, eine wie hohe Spannung erzeugt werden kann. Dies lässt sich durch Unterdrücken einer Überspannung des Stofftransportbereichs infolge einer höheren Stromdichte bewerkstelligen. Die Überspannung kann durch Verringern der Dicke eines Reaktionsbereichs oder einer Katalysatorschicht unterdrückt werden und kann die Grenzstromdichte erhöhen.

Durch Verringern der Dicke des Reaktionsbereichs kann eine höhere Reaktionseffizienz und eine höhere Zellenleistung selbst unter einem niedrigeren Partialdruck von Sauerstoff aufrechterhalten werden. Mit anderen Worten, es ist möglich, das Brennstoffzellensystem mit einem Zustand geringer Luftkompression zu betreiben und die Antriebskraft eines Luftkompressors zu verringern. Gemäß den Forschungen der Erfinder der vorliegenden Anmeldung kann die gewünschte Zellenleistung erzielt werden, wenn die Katalysatorschicht eine Dicke von etwa 10 µm besitzt. Die Katalysatorschicht kann durch Befördern katalytischer Platinteilchen von etwa 2 - 4 nm Größe oder Durchmesser auf Russteilchen von etwa 100 nm Größe oder Durchmesser gebildet werden.

Wo die Katalysatorschicht eine Dicke von etwa 10 Mikrometer hat, ist das Gewichtsverhältnis von Platinteilchen zu dem Russ etwa 2 zu 1. Mit einem dünner werdenden Katalysator nimmt das Gewichtsverhältnis der katalytischen Platinteilchen zu. Während aber die katalytischen Platinteilchen auf den gewünschten Größen wie obenstehend erwähnt gehalten werden, wird die Katalysatorschicht gebildet. In diesem Fall ist das Gewichtsverhältnis von Platin zu Russ höchstens etwa 60 %.

Angesichts dessen würde eine Grenzdicke der Katalysatorschicht etwa 10 µm betragen. Eine kleinere Katalysatorschicht ist nicht zur Aufrechterhaltung der gewünschten Größenbereiche der Platinteilchen fähig.

Wo die Katalysatorschicht mit etwa 10 ± etwa 5 µm Dicke gebildet wird und die gesamte Polymer-Elektrolytmembran mit etwa 20 ± etwa 10 µm gebildet wird, kann die Brennstoffzelle mit etwa 0,15 MPa des Reaktionsgasdrucks ohne eine Verschlechterung der Zellenleistung betrieben werden. Ein solches Material zur Bildung der Katalysatorschicht mit etwa 10 µm ist von Japan Goretex Incorporated in Japan erhältlich.

#### Brennstoffzellensystem einer bevorzugten Ausführungsform

Die Figur 6 zeigt eine schematische Ansicht eines Brennstoffzellensystems einer bevorzugten Ausführungsform, die mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung ähnlich wie in Figur 1 anwendbar ist.

Das in Figur 6 gezeigte Brennstoffzellensystem ist dasselbe wie in Figur 1 mit der Ausnahme, dass die Brennstoffzelle in Figur 6 nicht mit dem Luftbefeuchter ausgerüstet ist.

Die Figur 7 zeigt Brennstoffzellencharakteristika oder die Zellenleistung des Brennstoffzellensystems, wie in Figur 6 gezeigt, bei einer sich verändernden Betriebstemperatur.

In dieser Ausführungsform beträgt die Polymer-Elektrolytmembran etwa 20  $\mu\text{m}$ .

Auf Basis des Ergebnisses von Figur 6 ist festzustellen, dass mit einer Abnahme der Betriebstemperatur die Zellenleistung verbessert wird. Insbesondere verschlechtert sich mit einem Anstieg der Betriebstemperatur die Zellenleistung in einem Bereich geringer Stromdichte. In dem Bereich geringer Stromdichte wird die stöchiometrische Strömung verringert, und auf diese Weise wird der Luftausnutzungsfaktor relativ gesehen verringert, wodurch die von der Kathodenseite abgezogene Wassermenge erhöht wird. Dies bewirkt das Austrocknen auf der Kathodenseite.

Bezugnehmend auf die Figur 8 sind die Zellenleistungen für die herkömmliche Brennstoffzelle mit einem Luftbefeuchter wie in Figur 1 gezeigt und die Brennstoffzelle ohne einen Luftbefeuchter gezeigt, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendbar ist, wie in Figur 6 gezeigt, wenn die Betriebstemperatur 60°C beträgt.

Entsprechend diesem Resultat ist festzustellen, dass es zu keiner Verschlechterung der Zellenleistung hinsichtlich der Brennstoffzelle ohne einen Luftbefeuchter kommt. Das heißt, es ist möglich, die Brennstoffzelle ohne Befeuchten der Luft zu betreiben und es besteht keine Notwendigkeit, den Luftbefeuchter in der vorliegenden Erfindung vorzusehen. Wie in Figur 7 gezeigt, kann eine höhere Zellenleistung ohne den Luftbefeuchter in einem Zustand einer höheren Stromdichte erzielt werden.

In Figur 9 ist die Zellenleistung einer Brennstoffzelle, welche Zellenstapel von 200  $\text{cm}^2 \times 60$  verwendet, ohne Luftbefeuchtung gezeigt. In diesem Fall beträgt der Wasserstoffdruck etwa 0,15 MPa. Wie in Figur 9 gezeigt, erzeugte die Brennstoffzelle 3,9 KW Ausgangsleistung und 0,31 KW/l Ausgangsleistungsdichte.

14.01.03

Obwohl die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf eine spezifische bevorzugte Ausführungsform erläutert wurde, wird ein Durchschnittsfachmann auf dem Gebiet erkennen, dass Modifizierungen und Verbesserungen vorgenommen werden können, ohne dabei vom Umfang der vorliegenden Erfindung abzuweichen, welche allein durch die beigefügten Ansprüche bestimmt wird.

14.01.03

EP 98 108 642.4  
Mazda Motor Corporation  
01374-98-A Z/mit

5

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Betrieb einer Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle mit:

10

- einer Polymer-Elektrodenmembran einer Dicke von etwa 20 - 80  $\mu\text{m}$ ,
- einer katalytischen Anodenelektrode, vorgesehen auf einer Seite der Polymer-Elektrolytmembran,

15

- einer Kathodenelektrode, vorgesehen auf einer anderen Seite des Polymerelektrolyts, und
- einer Temperaturreglervorrichtung zum Regeln der Brennstoffzellen-Betriebstemperatur,

wobei das Verfahren die folgenden Schritte einschließt:

20

- Befeuchten des Brennstoffgases
- Zuführen des befeuchteten Brennstoffgases zu der katalytischen Anodenelektrode
- Zuführen von Oxidationsgas zu der katalytischen Kathodenelektrode ohne Befeuchtung, und
- Kontrollieren der Summe der Wassertransportmenge ( $J_M$ ) von der Anodenseite zu der Kathodenseite durch die Polymer-Elektrolytmembran und der in der Kathodenelektrode erzeugten Wassermenge ( $J_W$ ) infolge der Oxidationsreaktionen, um die das Oxidationsgas begleitende Wassermenge ( $J_e$ ), entzogen der Kathodenseite, auszugleichen durch Regeln der Betriebstemperatur.

30

35

2. Verfahren nach Anspruch 1, weiterhin umfassend den Schritt des Regelns der Brennstoffbetriebs-temperatur in einer Weise, dass die Wasserzufuhrmenge ( $J_A$ ) an der katalytischen Anodenelektrode größer ist als die von der Anodenelektrode durch die Polymer-Elektrolytmembran transportierte Wassermenge während einer Redoxreaktion der Brennstoffzelle.

3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei eine Polymer-Elektrolytmembran mit einer Dicke von 20 - 50  $\mu\text{m}$  verwendet wird.
4. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle auf etwa 50°C bis 80°C gehalten wird.
5. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle auf etwa 60° bis 70°C gehalten wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Wasserstoff als Brennstoffgas verwendet wird und Luft als Oxidationsgas verwendet wird.
7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eine Polymer-Elektrolytmembran verwendet wird, die mit Katalysatorschichten an gegenüberliegender Seite ausgebildet ist, wobei jede Katalysatorschicht etwa 10  $\mu\text{m}$  dick ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei eine Katalysatorschicht verwendet wird, die katalytische Platinteilchen von etwa 2 - 4 nm Größe auf Rußteilchen von etwa 100 nm Größe trägt.



98 108 642.4  
Mazda Motor Corporation  
01374-98-A Z/mt

5

1/9

FIG. 1

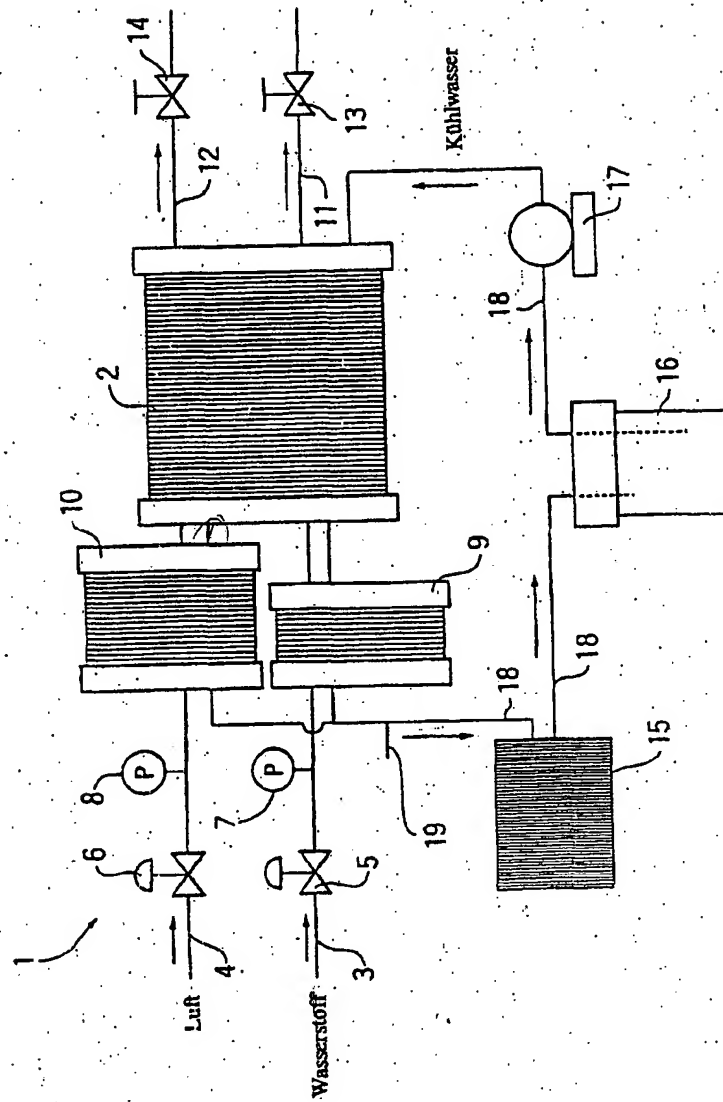
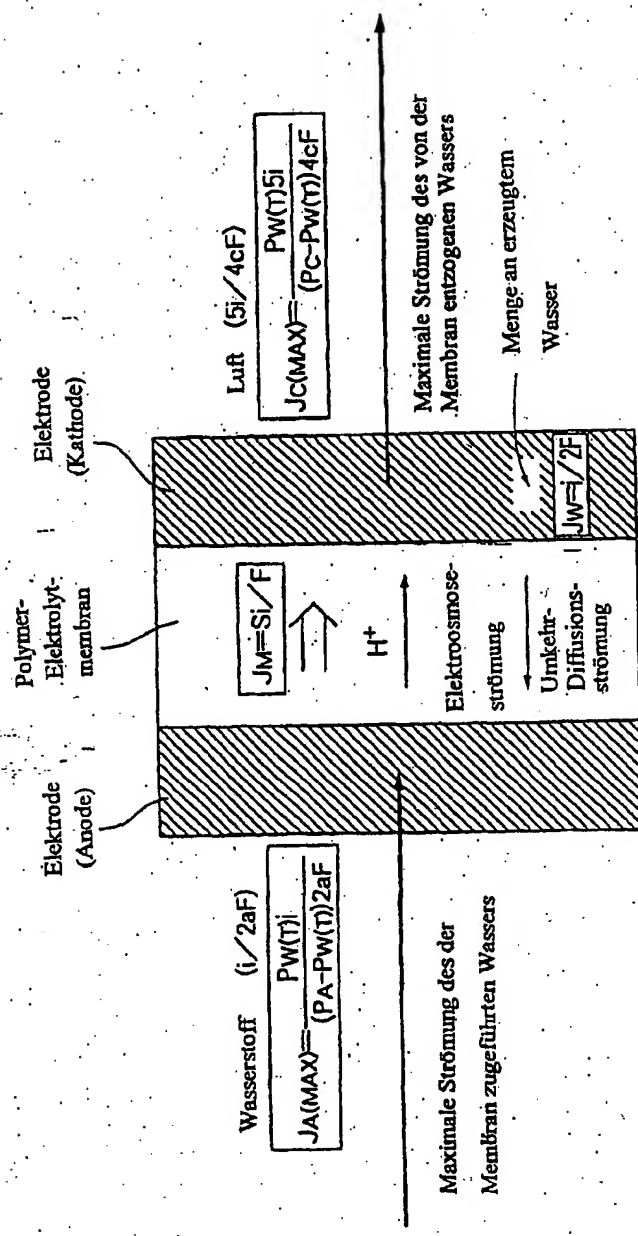


FIG. 2



S: Nettoströmung von Wasser pro Mol Elektronen  
 F: Faraday-Konstante  
 i: Stromdichte  
 a: Ausnutzungsfaktor von Wasserstoff

c: Ausnutzungsfaktor von Luft  
 PA: Gesamtdruck der Anodenseite (Wasserstoff)  
 PC: Gesamtdruck der Kathodenseite (Luft)  
 PW(T): Sättigungsdampfdruck bei einer Temperatur T (°C)

FIG. 3

Wassertransportverhältnis auf Basis des Nettoflusses von Wasser pro Mol Elektronen

°C	Sättigungs- dampfdruck	Sättigungs- dampfdruck	Jm	Ja(max) a=0.5	Jm+Jw	Jc(max) c=0.5
	atm	mmHg				
40	0.0728	55.33	0.10	0.05	0.60	0.13
50	0.1218	92.57	0.10	0.09	0.60	0.22
60	0.1966	149.42	0.10	0.15	0.60	0.38
70	0.3076	233.78	0.10	0.26	0.60	0.64
80	0.4674	355.22	0.09	0.45	0.59	1.13
90	0.6919	525.84	0.09	0.86	0.59	2.14

Elektrolyt: Aciplex-1002

Wasserstoffdruck: 0,15 MPa

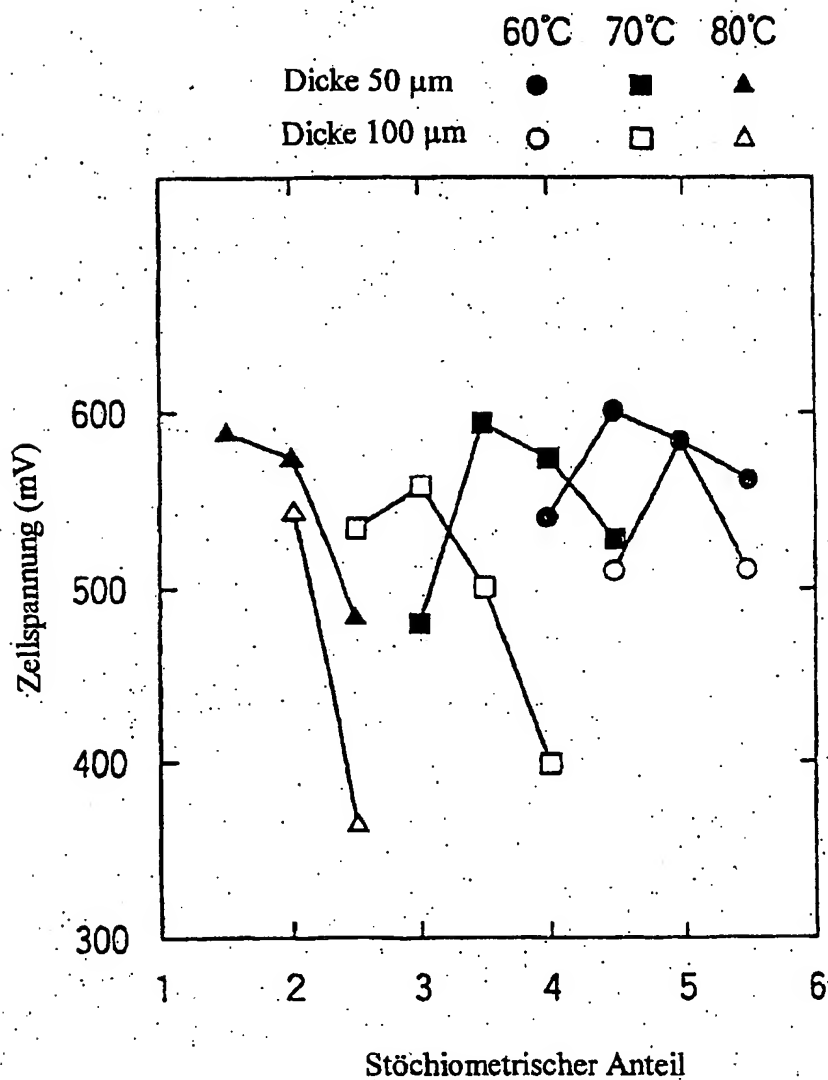
Luftdruck: 0,15 MPa

14.01.03

4/9

FIG. 4

Charakteristika der Zellenspannung  
mit der Luftströmung bei  
einer Stromdichte von  $0,5 \text{ A/cm}^2$



14.01.03

5/9

FIG. 5

Charakteristika des Zelleninnenwiderstands  
bei einer Luftströmung bei einer  
Zellentemperatur von 60°C

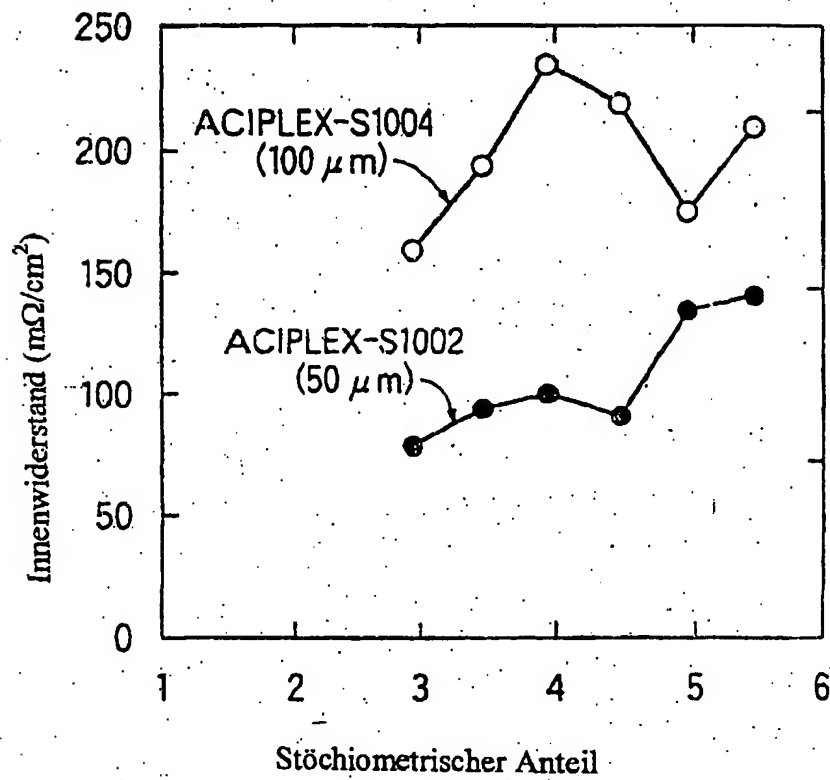
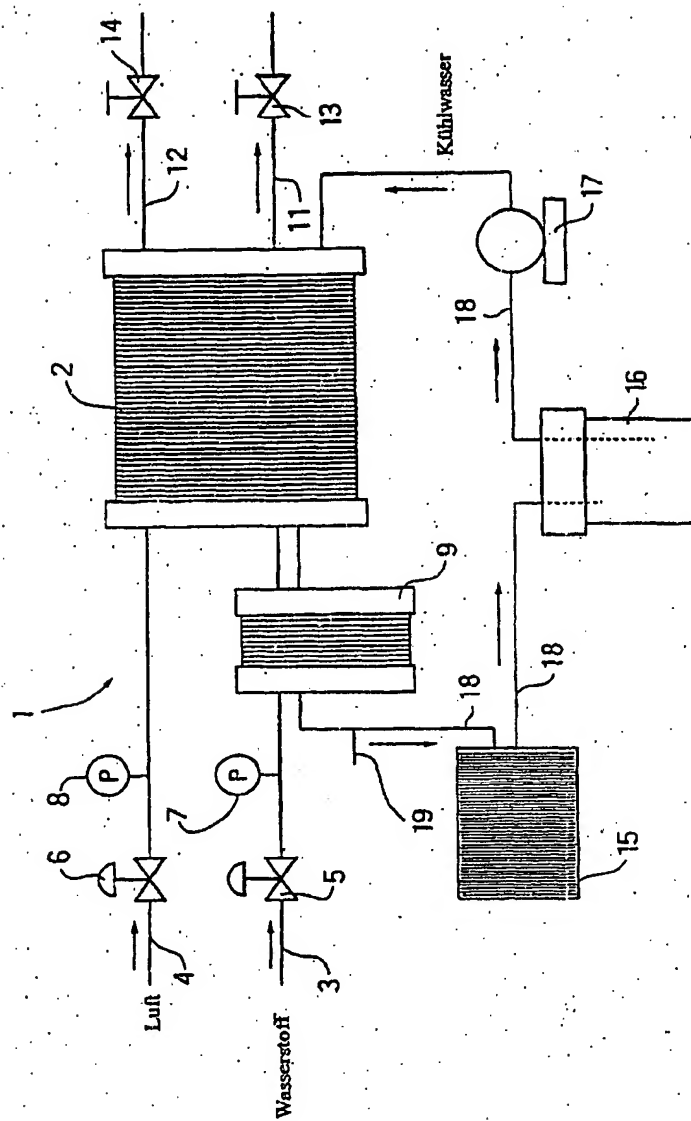


FIG. 6

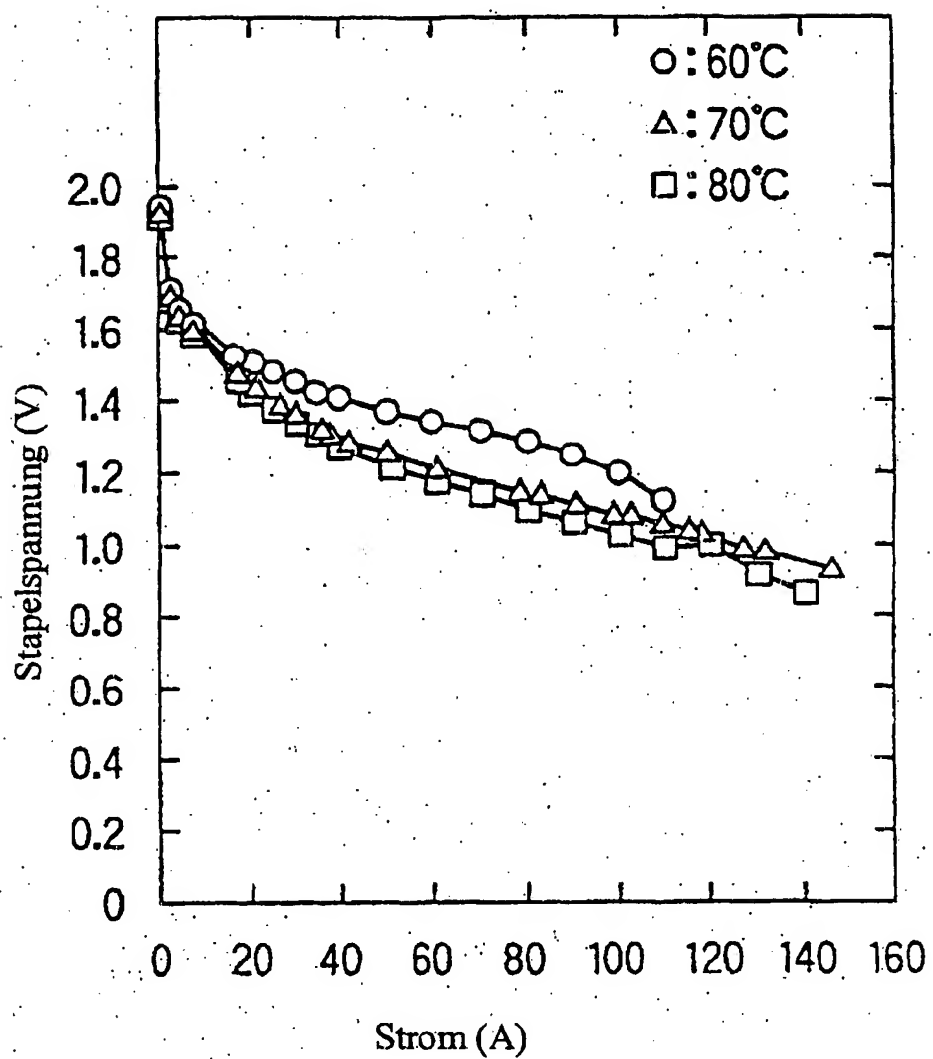


14.01.03

7/9

FIG. 7

Leistung des 2-Zellen-Stapels

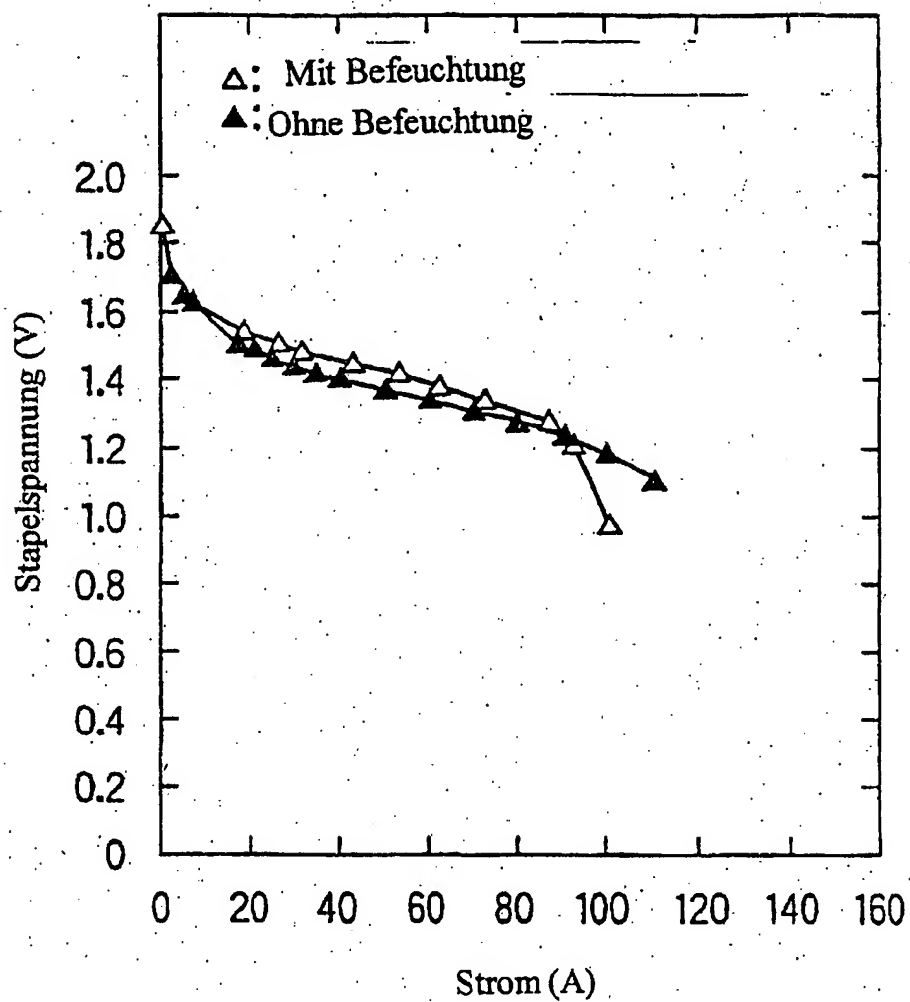


14.01.03

8/9

FIG. 8

Leistung des 2-Zellen-Stapels bei 60°C

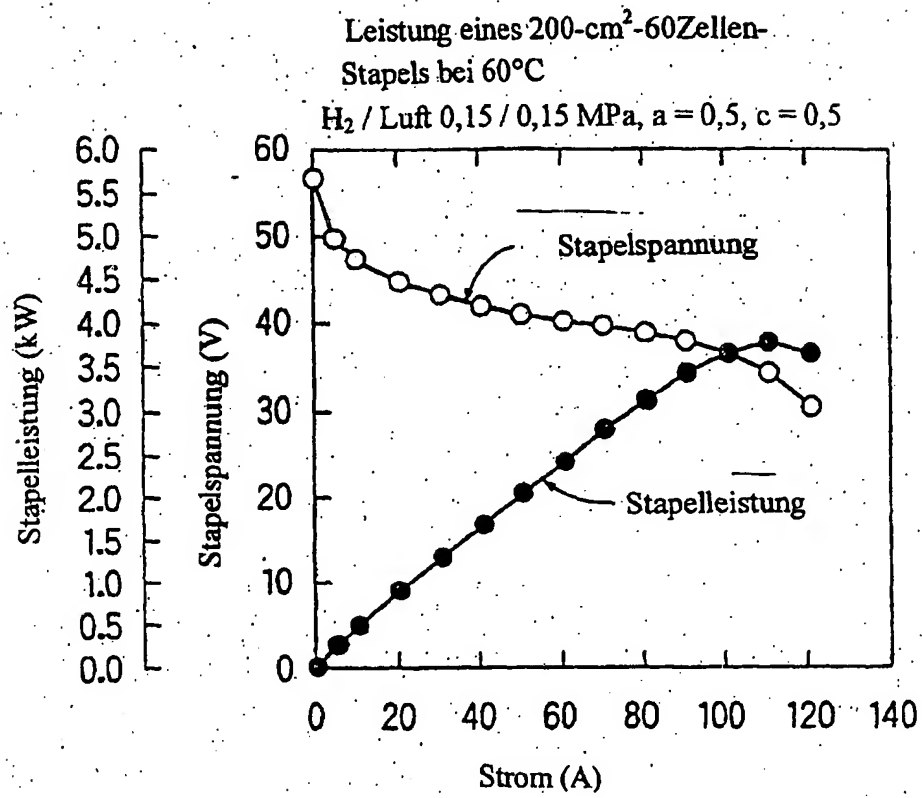




14.01.03

9/9

FIG. 9



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**